

PRODUCTION OF WATER ABSORBING RESIN AND DEVICE THEREFOR

Patent Number: JP11240903
Publication date: 1999-09-07
Inventor(s): KONISHI KAZUMASA; MIYAKE KOJI; HATSUDA TAKUMI
Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11240903
Application Number: JP19980357844 19981216
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F2/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a water absorbing resin and a device therefor so as not to initiate a polymerization in a supplying tube in a continuous production of the water absorbing resin in a standing still polymerization.

SOLUTION: This method for producing a water absorbing resin in a continuous standing still polymerization, is provided by supplying at least one component of an aqueous solution of a hydrophilic monomer and a polymerization initiator through each of different supplying tubes A and B into a polymerization device. And the monomer supplying tube A and the polymerization initiator supplying tube B, have a structure in which both supplying tubes A and B are adjacent each other at least in the vicinity of one of discharging ports.

特開平11-240903

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int. Cl. ⁶

C08F 2/00

識別記号

庁内整理番号

F I

C08F 2/00

技術表示箇所

A

H

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願平10-357844

(22) 出願日 平成10年(1998)12月16日

(31) 優先権主張番号 特願平9-358148

(32) 優先日 平9(1997)12月25日

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 小西 一正

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 三宅 浩司

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 初田 卓己

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

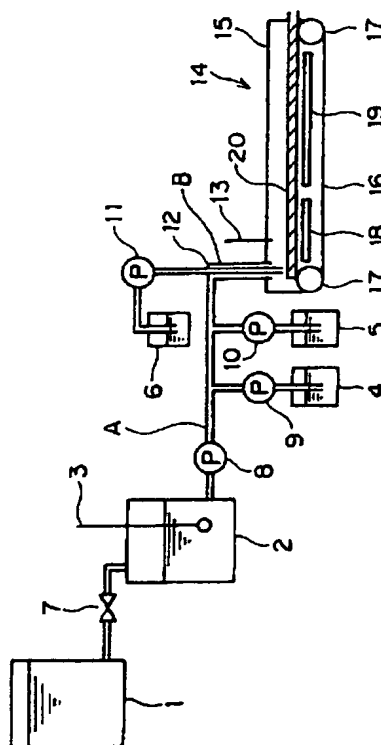
(74) 代理人 弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂の製造方法および吸水性樹脂の製造装置

(57) 【要約】

【課題】 吸水性樹脂を静置重合により連続製造するに際し、供給管で重合が開始することのないような製造方法および製造装置を提供する。

【解決手段】 吸水性樹脂を連続的に静置重合するに際し、親水性単量体水溶液と、重合開始剤のうちの少なくとも1成分とを、それぞれ異なる供給管を通して重合機中へ供給する吸水性樹脂の製造方法、および、単量体供給管と重合開始剤供給管とが、少なくとも一方の出口付近において、両供給管が隣接する構造となっている吸水性樹脂の製造装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性単量体を含む水溶液を、重合開始剤の存在下、連続的に静置重合して吸水性樹脂を製造する方法において、

親水性単量体水溶液と、重合開始剤のうちの少なくとも1成分とを、それぞれ異なる供給管を通して重合機中へ供給することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】 重合開始剤として、酸性重合開始剤と還元剤との組み合わせからなるレドックス系重合開始剤を用いる、請求項1記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項3】 親水性単量体を含む水溶液を重合機へ供給するための単量体供給管と、重合開始剤のうちの少なくとも1成分を重合機へ供給するための重合開始剤供給管とが、前記単量体供給管および前記重合開始剤供給管の少なくとも一方の出口付近において、両供給管が隣接する構造となっている、請求項1または2記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項4】 親水性単量体を含む水溶液を重合するための重合機、親水性単量体を含む水溶液を前記重合機へ供給するための単量体供給管、及び、重合開始剤のうちの少なくとも1成分を前記重合機へ供給するための重合開始剤供給管とを備えた吸水性樹脂の製造装置において、

前記単量体供給管と前記重合開始剤供給管とが、前記単量体供給管および前記重合開始剤供給管の少なくとも一方の出口付近において、両供給管が隣接する構造となっていることを特徴とする吸水性樹脂の製造装置。

【請求項5】 単量体供給管と重合開始剤供給管とは、単量体供給管を外管とし、重合開始剤供給管を内管とする二重管構造を有する、請求項4記載の吸水性樹脂の製造装置。

【請求項6】 内管先端部は外管先端部よりも突出しているものである、請求項5記載の吸水性樹脂の製造装置。

【請求項7】 外管先端部は内管先端部よりも突出しているものである、請求項5記載の吸水性樹脂の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、吸水性樹脂の製造方法および吸水性樹脂の製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料等の分野では、体液を吸収させることを目的として吸水性樹脂が幅広く利用されている。上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリ

ルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、カチオン性モノマーの架橋体などが知られている。

【0003】 これら吸水性樹脂を製造する方法としては、従来から工業的にはアクリル酸またはその塩等を主成分とする親水性単量体を含む水溶液を攪拌しながら水溶液重合を行う方法（特開昭57-34101号公報、特開昭60-55002号公報）が採用されている。攪拌重合は、重合中の剪断により含水ゲル状重合体が細分化されるために細分化工程を必要としないという点で優れているものの、重合中の剪断により得られる吸水性樹脂の性能が低下する等の問題がある。これに対し、特開昭62-156102号公報、特開平1-126310号公報、特開平3-174414号公報、特開平4-175319号公報、特開平4-236203号公報等で提案されている、単量体水溶液を無攪拌で静置重合する方法によると、上記の問題なく吸水性樹脂を得ることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 攪拌重合では、通常単量体水溶液と重合開始剤とを反応容器中で混合することにより重合が行われる。また、静置重合をバッチ式で行う場合には反応容器に単量体水溶液と重合開始剤とを供給し、反応容器中で混合した後、重合が行われる。これに対し、静置重合を連続式で製造する場合には、例えば駆動しているベルト上に単量体水溶液を供給し重合が行われ、この際ベルト上で単量体水溶液と重合開始剤とを混合することは実際上不可能であるため、予め重合開始剤を混合した単量体水溶液をベルト上に供給することが必要となる。

【0005】 しかしながら、連続重合を行うためにはバッチ式重合では顕在化していなかった問題があることが判明した。すなわち、予め単量体水溶液中に重合開始剤を混合しておくとベルト上に供給される前に供給管中で重合が開始してしまい管が閉塞してしまうのである。例えば、インラインミキサーやミキシングヘッド等のミキサーを用いて単量体水溶液と重合開始剤とを混合すると、該ミキサー内で重合開始剤の加わった単量体水溶液の一部が長時間滞留して、単量体が重合し、ミキサーを閉塞することとなる。特にレドックス系重合開始剤は加熱によらずに重合が開始するためこの問題は顕著である。

【0006】 したがって、本発明の課題は、吸水性樹脂を静置重合により連続製造するに際し、供給管で重合が開始することのないような製造方法および製造装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、本発明は、次の製造方法および製造装置を提供する。

(1) 親水性単量体を含む水溶液を、重合開始剤の存在

下、連続的に静置重合して吸水性樹脂を製造する方法において、親水性単量体水溶液と、重合開始剤のうちの少なくとも1成分とを、それぞれ異なる供給管を通して重合機中へ供給することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【0008】(2) 親水性単量体を含む水溶液を重合するための重合機、親水性単量体を含む水溶液を前記重合機へ供給するための単量体供給管、及び、重合開始剤のうちの少なくとも1成分を前記重合機へ供給するための重合開始剤供給管とを備えた吸水性樹脂の製造装置において、前記単量体供給管と前記重合開始剤供給管とが、前記単量体供給管および前記重合開始剤供給管の少なくとも一方の出口付近において、両供給管が隣接する構造となっていることを特徴とする吸水性樹脂の製造装置。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる親水性単量体としては、重合により吸水性樹脂となりうるものであれば特に限定されないが、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド、2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸などのアニオン性不飽和単量体およびその塩；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジンなどのノニオン性の親水基含有不飽和単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドおよびそれらの四級塩などのカチオン性不飽和単量体などを挙げることができる。これらは1種または2種以上を使用することができる。

【0010】これらの中でアクリル酸またはその塩(例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム、アンモニウム、アミン類等の塩)を主成分として用いることが好ましく、アクリル酸またはその塩以外の他の単量体の使用量は通常全単量体中0~50モル%未満とすることが好ましく、より好ましくは0~30モル%である。親水性単量体水溶液の濃度は一般に広い範囲にわたって可変であるが、10~60重量%が好ましい。より好ましくは25~45重量%であり、さらに好ましくは30~40

重量%である。10重量%未満の場合には、生産性が低い。一方、60重量%を越えると、高分子鎖の自己架橋部分の割合が高くなり、得られる吸水性樹脂の吸収倍率が低下するおそれがある。

【0011】重合に際しては、澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリル酸(塩)架橋体等の親水性高分子や、次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤を添加してもよい。本発明において吸水性樹脂は架橋構造を有することが好ましく、架橋剤を使用しない自己架橋型のものや、2個以上の重合性不飽和基あるいは2個以上の反応性基を有する内部架橋剤を共重合または反応させた型のものが例示できる。好ましくは親水性不飽和単量体に内部架橋剤を共重合または反応させた架橋構造を有する吸水性樹脂である。

【0012】これらの内部架橋剤の具体例としては、例えば、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,4-ブタンジオール、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンジアミン、グリシジル(メタ)アクリレートなどを挙げることが出来る。またこれらの内部架橋剤は2種以上使用してもよい。

【0013】内部架橋剤の使用量としては前記単量体成分に対して0.005~3モル%が好ましく、より好ましくは0.01~1.5モル%である。内部架橋剤が少なすぎると、吸収速度が低下する傾向があり、逆に内部架橋剤が多すぎると、吸収倍率が低下する傾向がある。重合開始剤としては、酸化性重合開始剤、還元剤、アゾ系重合開始剤のいずれも用いることができ、これらのうちの2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に酸化性重合開始剤と還元剤とを組み合わせることによりレドックス系の重合開始剤とすることができる。レドックス系の重合開始剤は加熱によらずに重合が開始するため、本発明を適用することが有効である。また、加熱によらずに重合が開始するので、重合温度が上昇しすぎることがなく静置重合において水溶液の厚みを厚くして生産性よ

く吸水性樹脂を製造することができる。

【0014】酸性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩や過酸化水素が挙げられる。還元剤としては、L-アスコルビン酸（塩）、亜硫酸水素塩、アミン、塩化鉄、モール塩が挙げられる。アゾ系重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩等の水溶性アゾ系重合開始剤を挙げることができる。

【0015】これらの重合開始剤の使用量は通常0.001~2モル%、好ましくは0.01~0.5モル%である。本発明の製造方法では、親水性単量体水溶液と、上記重合開始剤のうちの少なくとも1成分とを、それぞれ異なる供給管を通して重合機中へ供給することにより、供給管中で重合が開始してしまい管が閉塞してしまうのを防ぐものである。そのためには、単量体供給管と重合開始剤供給管とを、別々に備えた製造装置を用いればよいが、本発明の吸水性樹脂の製造装置を用いることが好ましい。

【0016】本発明の製造装置は、親水性単量体水溶液を重合機へ供給するための単量体供給管と、重合開始剤のうちの少なくとも1成分を重合機へ供給するための重合開始剤供給管とが、単量体供給管および重合開始剤供給管の少なくとも一方の出口付近において、両供給管が隣接する構造となっている。ここで、「隣接」とは、両供給管が壁の少なくとも一部を共有する構造を意味し、これにより親水性単量体水溶液と重合開始剤水溶液とが合流することができるので、単量体と重合開始剤とをより均一に混合することができる。なお、出口付近で親水性単量体水溶液と重合開始剤水溶液とは合流すれば十分であり、完全に均一に混合される必要はない。また、両管が隣接している長さは特に限定されないが、0.1~100mmが好ましく、1~30mmがより好ましい。両管が隣接している長さが長すぎると開始剤混合具内で重合が開始して開始剤混合具を閉塞させてしまう恐れがあり、短すぎると隣接している効果が得られない。

【0017】本発明の製造装置について、図面を参照しながら詳細に説明する。図1は本発明の製造装置の一例を模式的に示したものである。単量体調製槽1で親水性単量体を含む単量体水溶液が調製され、バルブ7を備えた管を通して単量体脱気槽2へ供給される。単量体脱気槽2は脱気管3を備えており、これを通して窒素等の不活性ガスにより単量体水溶液の脱気が行われる。脱気後の単量体水溶液は、ポンプ8を備えた単量体供給管Aへ供給される。単量体供給管Aには、ポンプ9、10を介して重合開始剤槽4、5が連結されており、必要に応じて重合開始剤と単量体水溶液を予め混合することができるようになっている。重合開始剤と単量体水溶液を予め混合する必要がない場合には、重合開始剤槽4、5は必要ない。また、その数は2個に限定されず、用いる重合開始剤の数に応じて増減させることができる。単量体供

給管Aは重合開始剤供給管Bとともに開始剤混合具12を構成している。重合開始剤供給管Bには、ポンプ11を介して重合開始剤槽6が連結されており、重合開始剤は単量体水溶液とは異なる供給管で重合機へ供給することができるようになっている。

【0018】図2は、図1の製造装置で用いられている開始剤混合具12を示す斜視図である。図2に示す開始剤混合具では、Aを外管とし、Bを内管とする二重管構造となっており、重合開始剤供給管（内管）Bの先端部は単量体供給管（外管）Aの先端部よりも突出しており、管Aの出口付近で両管が隣接している。管AとBの先端部の距離Lは、単量体の種類やその濃度、重合開始剤の種類やその濃度、単量体水溶液や重合開始剤の供給速度（流速）、管A、Bそれぞれの管径等により適宜設定することができるが、1~100mm程度とすればよい。管Bを管Aよりも突出させることにより、親水性単量体水溶液と重合開始剤の接触を重合機14に供給される直前まで防ぐことができるので、開始剤混合具内で単量体が重合して該混合具を閉塞することを防ぐことができる。

【0019】図3は、開始剤混合具12の別の一例を示す斜視図である。Aを外管とし、Bを内管とする二重管構造となっている点では図2の開始剤混合具と同様であるが、単量体供給管（外管）Aの先端部が重合開始剤供給管（内管）Bの先端部よりも突出しており、管Bの出口付近で両管が隣接している点が異なっている。このように開始剤混合具内で単量体が重合して該混合具を閉塞させない範囲で、単量体供給管（外管）Aの先端部を重合開始剤供給管（内管）Bの先端部より突出させることもできる。管AとBの先端部の距離Lは、単量体の種類やその濃度、重合開始剤の種類やその濃度、単量体水溶液や重合開始剤の供給速度（流速）、管A、Bそれぞれの管径等により適宜設定することができるが、一般に0~500mmであり、好ましくは1~300mmである。管Aを管Bよりも突出させることにより、親水性単量体水溶液と重合開始剤が重合機14に供給される前に接触するので、重合開始剤を単量体水溶液中に均一に混合することができる。重合開始剤が均一に混合されないと単量体の重合が不均一となり、得られる吸水性樹脂が膨潤時に劣化しやすくなったり可溶分が増加したりするおそれがある。

【0020】図4は、開始剤混合具12のさらに別の一例を示す斜視図である。図4の開始剤混合具では、1つの管が内部の隔壁21で仕切られており、仕切られた一方が単量体供給管Aであり、もう一方が重合開始剤供給管Bであり、両管が両管の出口付近で隣接している。図に示されるように、隔壁21の先端部は外壁の先端部よりも短いことが好ましく、先端部間の距離Lは、一般に0~500mmであり、好ましくは1~300mmである。また、外壁、管A、管Bの形状は上記には限定され

ない。

【0021】開始剤混合具は、単量体水溶液の一部が開始剤混合具12内に長時間滞留しないように、垂直に設置することが好ましい。単量体水溶液が垂直に供給されることにより、開始剤混合具12内で単量体水溶液の一部が長時間滞留し、単量体の一部が重合することによる、開始剤混合具の閉塞を防ぐことができる。開始剤混合具の閉塞を防ぐため、単量体水溶液の流れを妨げないように、内管と外管の隣接部は外管に対して平行であることが好ましい。単量体水溶液と重合開始剤とが開始剤混合具内で混合された後の開始剤混合具内での平均滞留時間は0.01~10秒、好ましくは0.1~2秒である。滞留時間が0.01秒よりも短いと重合開始剤の混合が不均一となる。滞留時間が10秒を越えると、開始剤混合具内で重合が始まり開始剤混合具内が閉塞するおそれがある。本発明により重合開始剤が加わった単量体水溶液がミキサー内等で長時間滞留することなく重合機へ供給されるので、開始剤混合具内の閉塞を抑制することができる。

【0022】開始剤混合具の単量体水溶液と接触する部分には、ステンレス、テフロン、ガラス、シリコン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル等の、単量体に不活性な材料を用いることが好ましい。重合開始剤を複数用いる場合には、そのうちの少なくとも1成分を、親水性単量体水溶液と異なる供給管を通して供給すればよいが、単量体水溶液中に入れるとすぐに重合が開始してしまう成分（最終成分）を、親水性単量体水溶液と異なる供給管（図1の場合は重合開始剤槽6から重合開始剤供給管B）を通して供給するのが好ましい。例えば、酸化性重合開始剤と還元剤との組み合わせからなるレドックス系の重合開始剤を用いる場合には、酸化性重合開始剤と還元剤のうちの一方を単量体水溶液中へ供給し、もう一方をこれとは別に重合開始剤供給管Bを通して供給するのが好ましい。

【0023】重合開始剤の供給の仕方としては、次の

(1)~(6)が挙げられるが、これに限定されない。

(1) Aから単量体水溶液を、Bから重合開始剤を供給する。（主に重合開始剤が1種の場合）

(2) Aから酸化性重合開始剤を含む単量体水溶液を、Bから還元剤を供給する。

(3) Aから還元剤を含む単量体水溶液を、Aから酸化性重合開始剤を供給する。

(4) Aからアゾ系重合開始剤を含む単量体水溶液を、Bから酸化性重合開始剤を供給する。

(5) Aからアゾ系重合開始剤および還元剤を含む単量体水溶液を、Bから酸化性重合開始剤を供給する。

(6) Aからアゾ系重合開始剤および酸化性重合開始剤を含む単量体水溶液を、Bから還元剤を供給する。

【0024】本発明では連続的に静置重合により重合を行う。静置重合とは、重合が開始してから、重合系が重

合熱により最高到達温度に達するまでの間、実質的に攪拌することなく重合することをいう。静置重合に使用する重合装置としては、重合系が接触する面の加熱および/または冷却を行え、重合系から溶媒が蒸発できる空間を有するものであれば特に限定されるものではない。連続的に静置重合を行うには、例えば図1に示される装置を用いることができる。すなわち、重合機14は、ベルト16、これを駆動するための駆動軸17、ベルト上の重合ゲル（または単量体水溶液）20を冷却するための冷却部18と、加熱するための加熱部19、雰囲気中に窒素を導入するための窒素導入管13、全体を覆うためのフード15を備えている。単量体水溶液は単量体供給管Aから駆動しているベルト16上に供給され、そのまま攪拌されることなく重合が行われる。

【0025】ベルト上の親水性単量体水溶液の厚みは12~50mmの範囲が好ましく、15~30mmの範囲がより好ましい。厚みが12mm未満の場合には、生産性が低い。一方、厚みが50mmを越えると重合温度のコントロールが困難となり、最高到達温度が95℃を越えるようになり、得られる吸水性樹脂の水可溶分が多くなる。

【0026】窒素導入管13から窒素を導入して重合雰囲気中の酸素濃度を5重量%以下とすることが好ましい。より好ましくは1重量%以下である。酸素濃度が5重量%を越えると重合が開始するまでに溶存酸素濃度が上昇し、誘導期間が長くなることがある。重合開始温度は適宜選択できるが、好ましくは0~40℃、より好ましくは15~30℃である。開始温度が0℃未満では誘導期間が長くなる。そのため溶存酸素量が上昇し更に誘導期間が長くなるおそれがある。一方、開始温度が40℃を越えると重合温度のコントロールが困難になる。そのため重合温度が100℃を越え突沸が起こったり、水可溶分が多くなるなどの物性の低下を招く。

【0027】重合系の最高到達温度は60~95℃が好ましく、より好ましくは60~90℃、さらに好ましくは70~90℃である。該温度が60℃未満では得られる吸水性樹脂の吸収倍率が小さくなったり、未反応の単量体量が多くなる。一方、該温度が95℃を越えると得られる吸水性樹脂の水可溶分が多くなり好ましくない。

【0028】重合にともない重合熱が発生するため、冷却部18によって冷却を行いながら重合を行うことが好ましい。冷却を行わない場合には重合系の温度が95℃よりも高くなることがある。冷却部の温度は0~35℃とすることが好ましい。該温度が0℃よりも低い場合にはその温度を達成するための特別の手段が必要となるため実用的でない。該温度が35℃よりも高い場合には重合熱の除去が十分に行えない。

【0029】本発明では、必要により、重合系が最高到達温度を示した後、加熱部19によって伝熱面を60℃以上の温度に昇温し、重合体を保温および/または加熱

する熟成工程を設けてもよい。熟成工程は重合体を50～95℃の範囲に1分～1時間、好ましくは60～90℃の範囲に5分～30分設けることができる。該熟成工程を設けることにより未反応単量体量を低減することができる。

【0030】上記重合により得られた重合体が含水ゲル状である場合には、該含水ゲル状重合体を乾燥するため適当なサイズに粉碎・分級し、平均粒径が1～10mm程度の含水ゲル状重合体とすることができる。含水ゲル状重合体の粉碎には、特に制限されないが、例えば、ミートチョッパーやカッティングミルを用いることができる。

【0031】上記含水ゲル状重合体の乾燥には、通常の乾燥機や加熱炉を用いることができる。例えば、薄型攪拌乾燥機、回転乾燥機、円盤乾燥機、流動層乾燥機、気流乾燥機、赤外線乾燥機等である。乾燥により得られた吸水性樹脂はそのまま粗粒状として、あるいは粉碎して粉末状として用いられる。本発明ではさらに粒子状の吸水性樹脂の表面近傍を架橋処理してもよく、これにより荷重下の吸収倍率の大きい吸水性樹脂を得ることができる。表面架橋処理には、吸水性樹脂の有する官能基たとえば酸性基と反応し得る架橋剤を用いればよく、通常、該用途に用いられている公知の架橋剤が例示される。

【0032】表面架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等の多価エポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物や、それらの無機塩ないし有機塩（例えば、アジチウム塩等）；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキ

サゾリン等の多価オキサゾリン化合物；1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、1, 3-ジオキササン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、1, 3-ジオキサソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリン、エピプロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物、および、その多価アミン付加物（例えばハーキュレス製カイメン：登録商標）；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物及び塩化物等の多価金属化合物等が挙げられる。これらの中でも多価アルコール化合物、多価エポキシ化合物、多価アミン化合物やそれらの塩、アルキレンカーボネート化合物が好ましい。これらの表面架橋剤は単独で用いてもよいし、二種以上併用してもよい。

【0033】表面架橋剤の量としては、吸水性樹脂100重量部に対して0.001～10重量部用いるのが好ましく、0.01～5重量部用いるのがより好ましい。加熱処理には通常の乾燥機や加熱炉を用いることができる。例えば、薄型攪拌乾燥機、回転乾燥機、円盤乾燥機、流動層乾燥機、気流乾燥機、赤外線乾燥機等である。その場合、加熱処理温度は好ましくは40～250℃、より好ましくは90～230℃、さらに好ましくは120～220℃である。加熱処理時間としては、通常1～120分が好ましく、10～60分がより好ましい。

【0034】本発明の製造方法で得られた吸水性樹脂は、酸化チタン、酸化珪素、活性炭等の無機微粒子；ポリメタクリル酸メチル等の有機微粒子；パルプ等の親水性繊維；ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維等の合成繊維；ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等の界面活性剤；消臭剤；抗菌剤等を製造途中や製造後に添加することもできる。

【0035】

【実施例】以下に実施例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中で「部」とは特にことわりがない限り「重量部」を表すものとする。

(ア) 吸水性樹脂の吸収倍率

吸水性樹脂の約0.2gを不織布製の袋(60mm×60mm)に均一に入れ、人工尿(硫酸ナトリウム0.200%, 塩化カリウム0.200%, 塩化マグネシウム6水和物0.050%, 塩化カルシウム2水和物0.025%, リン酸2水素アンモニウム0.085%, リン酸水素2アンモニウム0.015%, 脱イオン水99.

4 2 5 %) 中に浸けた。3 0 分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて 2 5 0 G にて 3 分間水切りを行った後、袋の重量 W_1 (g) を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂を用いに行い、そのときの重量 W_0 (g) を測定した。そして、これら重量 W_1 , W_0 から、次式に従って、吸水性樹脂の吸収倍率 (g/g) を算出した。

【0 0 3 6】吸収倍率 (g/g) = $(W_1 \text{ (g)} - W_0 \text{ (g)} - \text{吸水性樹脂の重量 (g)}) / \text{吸水性樹脂の重量 (g)}$

(イ) 吸水性樹脂の可溶分量

吸水性樹脂約 0. 5 g を 1 0 0 0 g の脱イオン水中に分散し、1 6 時間攪拌した後、濾紙で濾過した。次に、得られた濾液 5 0 g を 1 0 0 m l ビーカーにとり、該濾液に 0. 1 N-水酸化ナトリウム水溶液 1 m l、N/2 0 0-メチルグリコールキトサン水溶液 1 0 m l、および 0. 1 % トルイジンブルー水溶液 4 滴を添加した。次いで、上記ビーカー中の溶液を、N/4 0 0-ポリビニル硫酸カリウム水溶液を用いてコロイド滴定し、溶液の色が青色から赤紫色に変化した時点を滴定の終点として滴定量 A (m l) を求めた。また、濾液 5 0 g に代えて脱イオン水 5 0 g を用いて同様の操作を行い、ブランクとして滴定量 B (m l) を求めた。そして、これら滴定量 A, B と吸水性樹脂を構成する単量体の分子量 C とから、次式にしたがって可溶分量 (重量%) を算出した。

【0 0 3 7】可溶分量 (重量%) = $(B - A) \times 0.005 / \text{吸水性樹脂の重量 (g)} \times C$

【実施例 1】図 1 に示される装置を用い、吸水性樹脂を製造した。ただし、管 A と管 B とが隣接している長さは 2 5 m m であり、先端部間の距離 L は 5 m m であった。単量体調製槽 1 において、3 7 重量% アクリル酸ナトリウム 1 3 4 部、アクリル酸 2 0 部、ポリエチレングリコールジアクリレート (平均エチレンオキシドユニット数 8) 0. 1 6 部及び水 4 4 部を混合し単量体水溶液を調製した。単量体脱気槽 2 において、この単量体水溶液 1 L に対し窒素を毎分 0. 8 L の割合で 3 0 分間吹き込み、水溶液中の溶存酸素を除去した。

【0 0 3 8】窒素脱気した単量体水溶液に、重合開始剤槽 4、5 から、それぞれ 5 重量% 2, 2'-アゾビス

(2-アミジノプロパン) 2 塩酸塩水溶液 2. 0 g/分、0. 5 重量% L-アスコルビン酸水溶液 1. 8 g/分を供給しラインミキシングにより混合した。重合開始剤を混合した単量体水溶液中の溶存酸素量は 0. 2 5 p p m であった。単量体水溶液の温度は 1 8 °C であった。更に重合開始剤槽 6 から内管 B を通して 0. 3 5 重量% 過酸化水素水溶液 2. 0 g/分を供給しながら、前記単量体水溶液を毎分 1. 2 k g ずつ毎分 1 4 c m の速度で駆動しているベルト上に供給し、連続的に静置重合を行った。

【0 0 3 9】ベルトの全長は 3. 5 m であり単量体水溶 50

液供給部分から駆動方向に対し 1 m までの間はベルト表面を冷却する冷却装置を備え、残りの部分にはベルト表面を加熱させる加熱装置を備えている。ベルト上はフードで覆われ、ベルト上の酸素濃度は 0. 2 体積% であった。ベルト上に供給した単量体水溶液は約 1 分後粘稠なゲル状物を形成し、7 分後最高温度に達した。その温度は 8 0 °C であった。引き続き重合ゲルを 6 0 °C の加熱ゾーンで熟成し透明な含水ゲルを得た。

【0 0 4 0】このゲルをミートチョッパーで碎き、1 6 0 °C で 6 5 分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、吸水性樹脂 (1) を得た。このものの吸収倍率 6 6 倍、可溶分 1 3 % であった。重合を 2 4 時間連続的に行ったが、単量体ライン中に重合物の生成は全くなかった。

【実施例 2】実施例 1 と同様の装置を用い、吸水性樹脂を製造した。

【0 0 4 1】単量体調製槽 1 において、3 7 重量% アクリル酸ナトリウム 1 3 4 部、アクリル酸 1 3 部、トリメチロールプロパントリアクリレート 0. 1 1 部及び水 1 6 部を混合し単量体水溶液を調製した。単量体脱気槽 2 において、この単量体水溶液 1 L に対し窒素を毎分 0. 8 L の割合で 3 0 分間吹き込み、水溶液中の溶存酸素を除去した。

【0 0 4 2】窒素脱気した単量体水溶液に、重合開始剤槽 4 から、1 0 重量% 過硫酸ナトリウム水溶液 6. 7 g/分を供給しラインミキシングにより混合した。重合開始剤を混合した単量体水溶液中の溶存酸素量は 0. 2 p p m であった。単量体水溶液の温度は 1 8 °C であった。更に重合開始剤槽 6 から内管 B を通して 0. 1 重量% L-アスコルビン酸水溶液 3. 6 g/分を供給しながら、前記単量体水溶液を毎分 1. 2 k g ずつ毎分 1 1 c m の速度で駆動しているベルト上に供給し、連続的に静置重合を行った。

【0 0 4 3】ベルト上に供給した単量体水溶液は約 2 分後粘稠なゲル状物を形成し、9 分後最高温度に達した。その温度は 7 9 °C であった。引き続き重合ゲルを 6 0 °C の加熱ゾーンで熟成し透明な含水ゲルを得た。このゲルをミートチョッパーで碎き、1 6 0 °C で 6 5 分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、吸水性樹脂 (2) を得た。このものの吸収倍率 4 6 倍、可溶分 1 0 % であった。

【0 0 4 4】重合を 2 4 時間連続的に行ったが、単量体ライン中に重合物の生成は全くなかった。

【実施例 3】実施例 1 と同様の装置を用い、吸水性樹脂を製造した。ただし、重合開始剤混合具としては図 3 に示すものを用いた。管 A と管 B とが隣接している長さは 3 m m であり、先端部間の距離 L は 5 0 m m であった。また、重合開始剤槽 5 は使用しなかった。

【0 0 4 5】単量体調製槽 1 において、3 7 重量% アクリル酸ナトリウム 1 3 4 部、アクリル酸 2 0 部、ポリエ

チレングリコールジアクリレート（平均エチレンオキシドユニット数8）0.23部及び水32部を混合し単量体水溶液を調製した。単量体脱気槽2において、この単量体水溶液1Lに対し窒素を毎分0.6Lの割合で30分間吹き込み、水溶液中の溶存酸素を除去した。

【0046】窒素脱気した単量体水溶液に、重合開始剤槽4から、10重量%過硫酸ナトリウム水溶液7g/分を供給しラインミキシングにより混合した。重合開始剤を混合した単量体水溶液中の溶存酸素量は0.5ppmであった。単量体水溶液の温度は18℃であった。更に重合開始剤槽6から内管Bを通して0.1重量%L-アスコルビン酸水溶液3g/分を供給しながら、前記単量体水溶液を毎分1.2kgずつ毎分14cmの速度で駆動しているベルト上に供給し、連続的に静置重合を行った。

【0047】ベルト上に供給した単量体水溶液は約2分後粘稠なゲル状物を形成し、11分後最高温度に達した。その温度は75℃であった。引き続き重合ゲルを60℃の加熱ゾーンで熟成し透明な含水ゲルを得た。このゲルをミートチョッパーで破き、180℃で25分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、吸水性樹脂(3)を得た。このものの吸収倍率51倍、可溶分9%であった。

【0048】重合を24時間連続的に行ったが、単量体ライン中での重合物の生成やラインの閉塞は見られなかった。

〔比較例１〕実施例１において、過酸化水素水溶液を内管Ｂを通して供給する代わりに、ラインミキシングにより供給したところ、過酸化水素と単量体水溶液との混合部分に重合物が生成し、供給管を閉塞した。

【 0 0 4 9 】

【発明の効果】本発明によると、吸水性樹脂を静置重合により連続製造するに際し、単量体水溶液と重合開始剤とを均一に混合することができ、しかも供給管内で重合が開始して供給管を閉塞してしまうことがない。上記効

果を奏することから、本発明により得られた吸水性樹脂は、衛生材料（子供用および大人用紙おむつ、生理用ナプキン、失禁用パッドなど）などの人体に接する用途；油中の水の分離材；その他の脱水または乾燥剤；植物や土壌などの保水材；ヘドロなどの凝固剤；結露防止剤；電線あるいは光ファイバー用止水材；土木建築用止水材など、吸水、保水、湿潤、膨潤、ゲル化を必要とする各種産業用途に有用である。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明に用いられる吸水性樹脂の製造装置の一
例を模式的に示したものである。

【図 2】図 1 の製造装置で用いられている開始剤混合具を示す斜視図である。

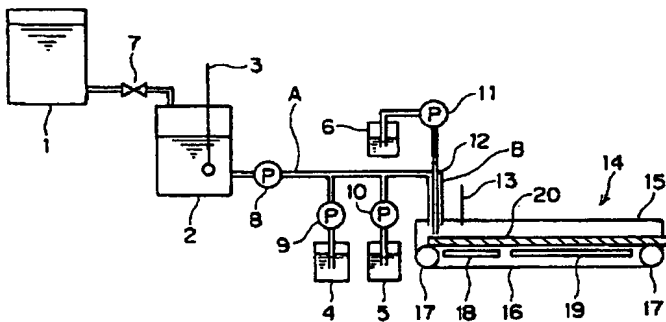
【図3】開始剤混合具の別の一例を示す斜視図である。

【図 4】開始剤混合具のさらに別の一例を示す斜視図である。

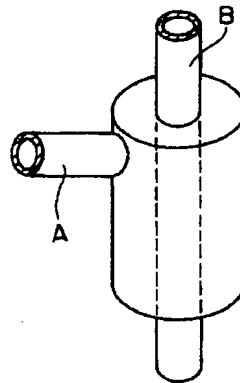
【符号の説明】

- | | | |
|----|------|-----------------|
| | 1 | 単量体調製槽 |
| | 2 | 単量体脱気槽 |
| 20 | 3 | 脱気管 |
| | 4～6 | 重合開始剤槽 |
| | 7 | バルブ |
| | 8～11 | ポンプ |
| | 12 | 重合開始剤混合具 |
| | 13 | 窒素導入管 |
| | 14 | 重合機 |
| | 15 | フード |
| | 16 | ベルト |
| | 17 | 駆動軸 |
| 30 | 18 | 冷却部 |
| | 19 | 加熱部 |
| | 20 | 重合ゲル（または単量体水溶液） |
| | 21 | 隔壁 |
| | A | 単量体供給管 |
| | B | 重合開始剤供給管 |

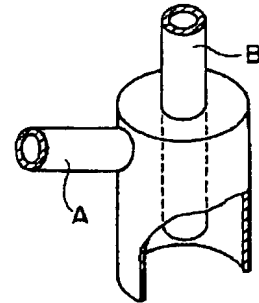
【図 1】



【图2】



【図 3】



【図 4】

